

UNCLASSIFIED

**A
D 204305**

Armed Services Technical Information Agency

**ARLINGTON HALL STATION
ARLINGTON 12 VIRGINIA**

**FOR
MICRO CARD
CONTROL ONLY**

1 OF 1

NOTICE WHEN GOVERNMENT OR OTHER DRAWINGS SPECIFICATIONS OR OTHER DATA ARE USED FOR ANY PURPOSE OTHER THAN IN CONNECTION WITH A DEFINITELY RELATED GOVERNMENT PROCUREMENT OPERATION, THE U S GOVERNMENT THEREBY INCURS NO RESPONSIBILITY, NOR ANY OBLIGATION WHATSOEVER, AND THE FACT THAT THE GOVERNMENT MAY HAVE FORMULATED, FURNISHED, OR IN ANY WAY SUPPLIED THE SAID DRAWINGS, SPECIFICATIONS, OR OTHER DATA IS NOT TO BE REGARDED BY IMPLICATION OR OTHERWISE AS IN ANY MANNER LICENSING THE HOLDER OR ANY OTHER PERSON OR CORPORATION, OR CONVEYING ANY RIGHTS OR PERMISSION TO MANUFACTURE USE OR SELL ANY PATENTED INVENTION THAT MAY IN ANY WAY BE RELATED THERE TO

UNCLASSIFIED

REPORT 159

REPORT 159

804/305

GROUPE CONSULTATIF POUR LA RECHERCHE
ET LA REALISATION AERONAUTIQUES

REPORT 159

**CORROSION SECHE ET PROTECTION DES
ALLIAGES REFRACTAIRES Ni-Cr 80/20**

Par

M. MATHIEU

FC

NOVEMBRE 1957



ORGANISATION DU TRAITE DE L'ATLANTIQUE NORD
PALAIS DE CHAILLOT PARIS 16

REPORT 159

ORGANISATION DU TRAITE DE L'ATLANTIQUE NORD
GROUPE CONSULTATIF POUR LA RECHERCHE ET LA REALISATION AERONAUTIQUES

CORROSION SECHE ET PROTECTION DES ALLIAGES REFRACTAIRES
Ni-Cr 80/20

Relation avec la fatigue et le fluage

by

M. Mathieu

Communication présentée à la 8^e Session du groupe de travail 'Structeurs et Matériaux'
de l'A.G.A.R.D. à Paris, France 4-8 novembre 1957

SUMMARY

This report is an attempt to discover reasons for the rupture of blades made from forged heat resistant alloys of the Ni-Cr 80/20 type, which may be found to lie in the material itself.

The following points are discussed:

- (a) The development of the intimate structure of the material under service conditions.
- (b) The appearance of corrosion in metal due to the effect of air and combustion gases. No particular features are observable in the case of combustion gases as distinct from those observed in the case of air. (The combustion gases were from paraffin containing 5% sulphur). There is likewise no difference in the occurrence of creep and fatigue phenomena on test specimens in air and in combustion gases, although the results show a certain scatter.
- (c) The effect of work-hardening both on the development of the structure and on corrosion. It is shown that the areas of non-uniformity in the structure caused by too severe work-hardening may create points at which corrosion sets in. Moreover, a too advanced surface crystallisation (as a result of skin-annealing) may bring about a particular weakness at the grain boundaries.

In conclusion, a surface treatment is suggested for the protection of alloys against crack corrosion.

666.76:620.197

2a3b1c:2a3f4

TABLE DES MATIERES

	Page
SOMMAIRE	ii
LISTE DES FIGURES	v
1. INTRODUCTION	1
2. ETUDE DE L'EVOLUTION METALLURGIQUE DES ALLIAGES Ni-Cr 80/20 MODIFIES POUR RESISTER A CHAUD	1
3. ETUDE DE LA CORROSION SECHE	2
3.1 Appareillage de Laboratoire	2
3.2 Résultats	2
3.3 Examens Micrographiques et Analytiques	4
4. ETUDE DU FLUAGE ET DE LA FATIGUE DANS LES CONDITIONS DE CORROSION SECHE	4
4.1 Appareillages	4
4.2 Résultats	4
4.3 Discussion des Résultats	5
5. INFLUENCE DE L'USINAGE	6
6. LE RECUIT DE PEAU: 'SKIN ANNEALING'	7
7. LA CORROSION DES ALLIAGES SUIVANT L'ETAT DE SURFACE	8
8. LA PROTECTION DES ALLIAGES Ni-Cr	10
9. CONCLUSION	10
BIBLIOGRAPHIE	11
FIGURES	14
DISTRIBUTION	

LISTE DES FIGURES

	Page
Fig.1 Les précipités Ni_3 (Ti-Al) vus au microscope électronique	14
Fig.2 Les troubles à homogénéité précédant la précipitation, trahis par les raies 'Satellites'	14
Fig.3 Schéma de l'appareillage de laboratoire permettant l'étude de la corrosion	14
Fig.4 Corrosion fissurante - appauvrissement en chrome des zones superficielles	15
Fig.5 Une fissure de corrosion	15
Fig.6 Corrosion fissurante sans attaque	15
Fig.7 Dosage quantitatif des éléments au voisinage de la surface	16
Fig.8 Schéma du montage de l'éprouvette dans le four d'une machine de fluage	16
Fig.9 Appareillage d'étude du fluage dans une atmosphère corrosive	17
Fig.10 Appareillage d'étude de la fatigue en atmosphère corrosive	17
Fig.11 Perturbation de structure dues à l'usinage	18
Fig.12 Influence du recuit de surface sur la structure superficielle	18
Fig.13 Réseau de corrosion caractéristique d'une zone écrouie	19
Fig.14 (a) Echantillon non écroui superficiellement après corrosion	20
(b) Echantillon légèrement écroui superficiellement après corrosion	20
Fig.15 Analyses superficielles d'échantillons traités par recuit brillant et chromisation et ayant été corrodés ensuite	21

CORROSION SECHE ET PROTECTION DES ALLIAGES REFRACTAIRES Ni-Cr 80/20

Relation avec la fatigue et le fluage

M. Mathieu

1. INTRODUCTION

On sait qu'il arrive que les aubes montées sur les rotors de turbines à gaz se rompent en service malgré les précautions prises pour rester dans le domaine d'utilisation où le fluage n'est pas à craindre.

Ces aubes sont l'objet de visites systématiques et il arrive qu'au cours de ces visites, on détecte des criques sur certaines d'entre elles.

En outre, dans les conditions de plus en plus sévères de fonctionnement des turbo-réacteurs, des fissurations et des corrosions s'observent également sur les aubes directrices.

Les études de l'O.N.E.R.A. ont, notamment, visé à reproduire dans un appareillage de Laboratoire les conditions dans lesquelles se trouve le métal des aubes de turbomachines, et nous avons, sur éprouvettes, déterminé comment ces conditions influent sur la structure du métal.

Par voie de conséquence, on a ainsi mis en évidence les facteurs susceptibles de provoquer des phénomènes de corrosion sèche.

Dans le cas des alliages à base Ni-Cr 80/20, en étudiant le fluage et la fatigue du métal en atmosphère de gaz de combustion, on a pu établir les conditions métallurgiques à remplir pour que l'on n'ait à craindre ni la corrosion sous tension, ni la fatigue corrosion sur le métal d'aubes mobiles.

2. ETUDE DE L'EVOLUTION METALLURGIQUE DES ALLIAGES Ni-Cr 80/20 MODIFIES POUR RESISTER A CHAUD

Le premier point qu'il a semblé bon de connaître était comment en profondeur évoluait le métal dans les conditions du fonctionnement.

- (a) Grâce aux colorations produites par l'attaque contraste on a la possibilité de suivre l'état de précipitation de l'alliage sous l'influence des traitements thermiques, du vieillissement, et cela avant même que l'on obtienne des précipités observables¹.

L'étude systématique des colorations données par cette attaque contraste permet de déduire une méthode de détermination des températures locales subies en service par les pièces de machines thermiques².

**Directeur Scientifique des Matériaux à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques (O.N.E.R.A.), France*

(b) Grâce au microscope électronique³⁻⁸, on a pu mettre en évidence l'évolution de la précipitation suivant les traitements thermiques auxquels sont soumis les alliages, il a été possible de faire des mesures quantitatives sur le diamètre et le nombre des précipités, donc de donner un moyen d'étude de la cinétique du phénomène (fig.1). En outre, avant qu'apparaissent les premiers précipités au microscope électronique, les Rayons X décelent, dans le sein de la matrice, ce que M. le Professeur Chevenard a appelé des 'troubles d'homogénéité'^{9, 10} (fig.2).

Ces modifications dans la matrice sont probablement responsables des observations effectuées avec la micrographie. Mais les Rayons X permettent de préciser ce que sont ces troubles. Ils correspondraient à des migrations préférentielles de certains atomes, migrations préluant à la formation des précipités.

Par ailleurs, autant que cela a été jusqu'ici possible, les observations micrographiques, tant dans le domaine de la micrographie optique que dans celui de la micrographie électronique, ont été confrontées avec les mesures de dureté⁴.

3. ETUDE DE LA CORROSION SECHE

3.1 Appareillage de Laboratoire

Afin de séparer les facteurs, il nous a semblé bon de commencer par voir comment se présentent les phénomènes de corrosion sèche en l'absence de toute sollicitation mécanique.

Un appareillage de laboratoire (fig.3) permet de soumettre des éprouvettes à la fois à l'influence de la température et à celle d'une atmosphère polluée de gaz de combustion^{11, 12, 13}.

3.2 Résultats

Dans les gaz de combustion et simplement dans l'air, les alliages Ni-Cr 80/20 subissent une corrosion qui se manifeste de deux manières:

(a) Ecaillage

Si, en surface, la teneur en chrome d'un alliage atteint une proportion de 18 à 20%, la protection est assurée d'une manière satisfaisante jusqu'à 900°C environ. L'écaillage est alors sensiblement le même pour de mêmes conditions de temps et de température. Le régime de combustion n'a qu'une influence faible.

La perte de métal par écaillage est notablement accrue si l'on a, par suite des traitements, une perte de chrome en surface (cas des tôles de Nimonic 75 laminées à chaud). On sait que ces tôles servent à la confection des chambres de combustion.

(b) Corrosion fissurante

La corrosion fissurante est directement liée à la température. Elle apparaît par simple oxydation dans l'air. Des essais effectués au-dessus de 800°C ont

montré qu'elle était plus profonde dans le cas de flammes réductrices, même si de telles flammes sont diluées par un excès d'air, et surtout si le combustible contient du soufre. La corrosion fissurante se propage principalement le long des joints de grains, zones où les précipités sont particulièrement nombreux. Cette corrosion est particulièrement sensible lorsque pour une raison ou pour une autre, il y a eu appauvrissement local en chrome. Ce qui est le cas, en particulier, des surfaces des tôles de Nimonic 75, laminées à chaud. C'est aussi le cas lorsque se forment, dans les joints de grains, des accumulations de précipités de carbures ou de nitrures de chrome. Il en résulte un appauvrissement local en chrome dans le voisinage. Lorsque les alliages sont plus riches en titane et en aluminium, des précipités, qui sont vraisemblablement du type $Ni_3(Ti-Al)$ se concentrent aux joints de grains (on rappelle que ce sont ces composés qui, par ailleurs, jouent un rôle essentiel dans le durcissement structural). L'accumulation de ces précipités aux joints de grains ou suivant des lignes continues dans les grains est également une cause importante de corrosion fissurante.

Les observations vérifient, en effet, que les alliages du type 80-20 chargés en éléments d'addition pour accroître leur ténacité à chaud (Nimonic 80, Nimonic 90 par exemple) sont beaucoup plus sensibles à la corrosion fissurante que les alliages du type Nimonic 75.

La présence de soufre dans les gaz est une autre cause de corrosion par suite de l'attaque du nickel. Le sulfure de Nickel et les eutectiques riches en ce composé sont fusibles à des températures relativement basses. Au cours d'expériences faites avec des teneurs en soufre particulièrement élevées (2%), dépassant les teneurs permises dans les Kérosènes, les micrographies révèlent cette pénétration de la corrosion par le soufre par l'intermédiaire d'une phase liquide.

La plupart des expériences, sur la corrosion, ont été faites dans les conditions suivantes:

Métal examiné: { Nimonics d'origine anglaise, (Nimonic 75, 80, 80 A, 90, 95)
 { ATG-S (type 80) (Imphy)
 { PE.R2 (type 80) (Aubert et Duval).

Conditions de températures: 700° à 900°C.

Temps: 100 heures à 300 heures.

Atmosphères: { air;
 { gaz de combustion de benzène pur;
 { gaz de combustion de kérosène contenant 0,5% de S.

La flamme peut être soit avec excès d'air, soit réductrice, soit alternativement oxydante et réductrice, soit encore réductrice et diluée par un excès d'air (flamme pseudo-oxydante).

3.3 Examens Micrographiques et Analytiques

- (a) A l'aide de diverses attaques anodiques on a la possibilité de déceler, par des examens au microscope, les variations des teneurs globales en certains éléments (figs. 4, 5, 6)^{14, 15}.
- (b) Une précision a été apportée quant à l'appauvrissement progressif des alliages Ni-Cr, soumis aux épreuves de corrosion, en éléments 'durcissants' Ti-Al, et en chrome, élément 'protecteur'. On savait que ces éléments diffusaient vers la surface pour disparaître par oxydations mais un dosage n'en avait pas été fait.

L'appauvrissement des alliages a été mesuré par spectrographie en utilisant la méthode de préparation des échantillons qui fut mise au point pour suivre les phénomènes de diffusion en profondeur¹⁶⁻¹⁸. Les alliages s'appauvrissant en surface, se transforment ainsi superficiellement en d'autres alliages (fig. 7).

- (c) On peut en passant signaler que pour les analyses chimiques et spectrographiques des alliages des méthodes ont été élaborées¹⁹⁻²¹.

4. ETUDE DU FLUAGE ET DE LA FATIGUE DANS LES CONDITIONS DE CORROSION SECHE

4.1 Appareillages

Il est relativement facile de conjuguer le dispositif de corrosion sèche avec une machine de fluage et avec une machine de fatigue²²⁻²⁴ (figs. 8, 9, 10).

Pour le fluage, un seul type d'essai consiste à déterminer, soit dans l'air, soit en atmosphère de gaz de combustion, la durée de vie ou d'allongement relatif en 300 heures, dans des conditions de contrainte données.

Les essais de fatigue consistent à déterminer la durée de vie d'une éprouvette soumise à des conditions standard de fatigue en traction répétée. Ces conditions sont choisies telles que la durée de vie avoisine 100 heures. Pour l'ATG-S, ces conditions ont été trouvées: à 800°C, 2 à 34 kg/mm²; à 750°C, 2 à 47 kg/mm².

4.2 Résultats

D'après les essais effectués, il est impossible de dire si la corrosion a une influence sur les résultats des expériences de fluage et de fatigue, cela du fait que l'on observe toujours une corrosion par l'oxygène de l'air même en l'absence de gaz de combustion et que l'on n'a pas fait d'essais en atmosphère rigoureusement neutre. La conclusion que l'on peut tirer des essais effectués est la suivante: Pour des températures auxquelles les expériences ont été faites, dans les cas des éprouvettes usinées suivant les procédés normaux, c'est-à-dire de pièces dont les surfaces ne sont que légèrement écaillées, la corrosion par les gaz de combustion comparée à la corrosion par l'air ne donne pas de différence sensible en ce qui concerne le fluage et la fatigue. Si une telle différence existe, on ne saurait la constater à cause de la dispersion due aux hétérogénéités des alliages.

Malgré les précautions prises pour avoir affaire au même métal dans toutes les expériences abordées, on s'est trouvé gêné par l'effet de la dispersion propre à chacun des alliages.

Qui dit dispersion dans des résultats d'essais mécaniques sur un même type de matériau, dit obligatoirement existence d'inhomogénéités dans le matériau qui fait l'objet des essais - à la condition bien entendu que toutes les précautions soient prises pour que les essais soient effectués correctement sans cause d'erreurs systématiques.

On peut remarquer que ce caractère des essais mécaniques conduisant à des résultats dispersés ne semble pas différent de celui des accidents que l'on a parfois à déplorer sur les aubes montées sur des turbines à l'essai ou en service.

4.3 Discussion des Résultats

Dans la présentation des résultats, on a parlé 'd'inhomogénéités' dans le métal. Il convient de se demander ce qu'il faut entendre par là. Où situer ces inhomogénéités? A quel niveau de structure faut-il les rechercher?

Il convient alors de souligner l'importance de deux séries d'observations qui ont été faites sur les alliages Ni-Cr 80/20 modifiés pour résister à chaud.

En premier lieu, les observations tant aux Rayons X qu'au microscope électronique relatives aux évolutions de structures intimes intercrystallines - aux précipitations en particulier - apparaissent fort analogues dans tous les alliages quel que soit le type, et que ces alliages soient de fourniture anglaise ou française, ce qui exclut toute idée que les inhomogénéités soient au niveau de la structure cristalline du métal.

En second lieu, on a montré que dans les conditions d'utilisation on observe toujours une corrosion fissurante intergranulaire et que cette corrosion se présente comme identiquement de même nature dans tous les alliages.

Par contre, les alliages d'un même type présentent des degrés fort différents de sensibilité vis-à-vis de la corrosion fissurante, en particulier la sensibilité d'un métal est d'autant plus grande qu'on a pu déceler des appauvrissements en chrome, des accumulations de précipités aux joints de grains, des hétérogénéités d'écrouissage.

On peut donc se hasarder à penser que dans le domaine des durées et des températures d'utilisation et dans la zone des efforts appliqués aux ailettes la corrosion fissurante n'a pas d'effet mécaniquement nuisible avec un métal, disons normal, c'est-à-dire homogène. En cela, on reprend une affirmation courante parmi les métallurgistes qui élaborent les alliages, à savoir qu'il n'y a aucun danger de corrosion fissurante avec les alliages Ni-Cr 80/20. Mais si en un point, ou dans une zone, ou même pour un échantillon, le métal présente des inhomogénéités, telles que des appauvrissements en chrome, des accumulations de précipités, ou des hétérogénéités d'écrouissage, le phénomène de corrosion fissurante peut devenir particulièrement néfaste.

Donc les observations micrographiques sur la présence et la disposition des précipités doivent permettre de préjuger de la réactivité d'un métal vis-à-vis de la corrosion fissurante par oxydation.

Etant donné l'observation fondamentale faite de l'inhomogénéité du métal, la corrosion fissurante, loin d'être considérée maintenant comme la cause première des accidents observés, nous apparaît comme le réactif qui a permis de déceler à quelle échelle se localisent des hétérogénéités.

Il semble que ce soit dans cette microstructure à l'échelle du domaine de l'observation micrographique que l'on doit placer ces inhomogénéités responsables de la dispersion des résultats des essais mécaniques, et très probablement également des accidents observés sur les aubages usinés dans les alliages Ni-Cr.

Tout ce qui modifiera l'homogénéité des alliages aura donc une répercussion sur leur comportement à haute température et spécialement sur leur résistance à la corrosion fissurante.

On peut donc tirer la conclusion pratique suivante:

Il y a nécessité d'élaborer des matériaux très homogènes et de contrôler sévèrement cette homogénéité. Cette nécessité s'impose d'autant plus que le métal est plus 'amélioré', c'est-à-dire plus chargé en métaux d'additions (Ti-Al). Les joints de grains sont toujours des zones de faiblesse à tous les points de vue, mais tout particulièrement quand il s'y fait des accumulations de précipités; or, l'enrichissement des alliages en éléments d'addition va de pair avec une tendance à ce que des précipités s'accumulent aux joints des grains.

Une autre source de défauts d'homogénéité dans les zones avoisinant la surface peut provenir de l'influence de l'usinage sur l'état de précipitation dont dépend le durcissement structural.

5. INFLUENCE DE L'USINAGE

Les défauts d'homogénéité dans les zones avoisinant la surface ont été très étudiés tout particulièrement²⁵.

On s'est spécialement attaché à caractériser:

- A. l'influence de l'écrouissage sur les structures des alliages et plus particulièrement l'influence de l'écrouissage d'usinage en même temps que celle de l'influence des traitements de recuits de surface;
- B. l'influence de l'écrouissage sur la corrosion fissurante.

L'étude micrographique de l'influence de l'écrouissage a porté, d'une part, sur des échantillons prélevés dans des aubages de turbines usinés suivant les méthodes en usage dans les usines de production et, d'autre part, sur des échantillons sur lesquels ont été effectuées des empreintes de billes. On peut ainsi expérimenter sur des métaux ayant subi les traitements thermiques les plus différents.

C'est ainsi que l'on a examiné les cas suivants:

- (a) écouissage sur un métal hypereupé (ce qui correspond à un usinage effectué sur métal dans cet état);
- (b) écouissage sur un métal hypereupé, l'examen étant fait après un vieillissement plus ou moins important (cas d'un usinage sur métal hypereupé, mais observé après traitement de vieillissement);
- (c) écouissage sur un métal hypereupé et vieilli (cas d'un usinage sur métal ainsi traité);
- (d) écouissage sur métal hypereupé et durci, suivi d'un nouveau traitement de vieillissement (ce qui correspond sensiblement à l'observation d'une pièce ayant fonctionné à chaud, mais sans avoir subi de déformations appréciables au cours de ce fonctionnement).

Dans une telle étude, il est particulièrement commode d'utiliser l'empreinte de bille pour réaliser l'écouissage du métal. On a ainsi, rassemblé en un très petit espace, tout un gradient de déformations qui, non seulement donne une idée d'ensemble du phénomène, mais permet aussi de voir les particularités propres à des taux d'écouissages différents.

Une remarque importante a été faite. Les examens au microscope des états écrouis sont parfois difficiles à faire. Mais si, à l'échantillon écroui, on fait subir un vieillissement modéré - par exemple 4 heures à 730°C - du fait d'une précipitation préférentielle, on fait apparaître de nombreux détails sur la perturbation des réseaux cristallins qui ne pouvaient être vus directement. Un tel procédé a déjà été décrit dans une étude au microscope électronique sur les alliages légers à durcissement structural²⁶. Ce procédé a été repris pour chercher à voir l'effet de flexion alternée sur des échantillons de tôles d'alliages Al-Cu 4% (Ref.27).

La comparaison de l'écouissage sur un métal hypereupé et sur un métal hypereupé et vieilli laisse voir une différence importante: l'écouissage a acquis un caractère notablement plus permanent sur le métal durci, et cela par suite de la précipitation préférentielle rendue plus abondante du fait de l'état de saturation de la matrice.

L'examen micrographique direct d'aubages industriels montre que les zones de forte perturbation vont jusqu'à 25 microns de la surface, tandis que l'on voit encore de fins réseaux de lignes de glissement à une profondeur de 60 microns. Encore faut-il noter que le réseau est perturbé beaucoup plus profondément puisqu'il n'est pas rare de trouver sur des aubes traitées et convenablement vieilles des traces d'écouissage qui vont jusqu'à 200 ou 300 μ (fig. 11).

6. LE RECUIT DE PEAU: 'SKIN ANNEALING'

Afin de corriger autant que possible les perturbations superficielles dues à l'usinage des pièces, certains constructeurs font subir à celles-ci un traitement thermique destiné à opérer un 'recuit de peau' (skin-annealing).

Le traitement de recuit de surface pratiqué dans l'industrie consiste à porter les pièces usinées à la température de 1080°C pendant une courte durée, généralement 10 minutes; le refroidissement s'effectue rapidement à l'air, on opère par trempage des pièces dans un bain constitué par un verre au bore fondu. Cette manière d'opérer risque de provoquer des attaques chimiques du métal en surface, aussi dans l'étude que nous avons faite du recuit de peau, nous avons évité tout risque d'attaque chimique en opérant ce recuit en atmosphère d'hydrogène (méthode dite de recuit brillant procédé O.N.E.R.A.) ayant ainsi le moyen de réaliser ce recuit superficiel sans attaque chimique et en particulier sans perte superficielle de chrome; on peut ainsi décrire ce qui est observé: Il est très net, d'après les observations micrographiques que par le traitement de 'skin annealing', le métal recristallise dans les zones les plus écrouies; en outre, on constate dans ces zones un état parfait de remise en solution. Par ailleurs, dans la couche sous-jacente à la zone recristallisée, on observe un état de polygonisation caractérisé; dans cette couche, le traitement thermique n'a restauré que partiellement la structure désorganisée par l'écrouissage. L'effet du recuit est finalement fonction du degré d'écrouissage antérieur et on retrouve ainsi ce qu'on sait par ailleurs de la recristallisation (fig. 12).

L'examen des divers modes d'usinage a permis de préciser qu'une rectification normale n'est pas suffisante pour produire des effets de peau sensibles; l'usinage au tour peut aussi, s'il se termine par de faibles passes de finition, ne pas entraîner de recristallisation superficielle dans les conditions normales de 'skin-annealing'. Le plus souvent cependant, des éprouvettes finies au tour montrent des zones superficielles recristallisées, mais qui apparaissent discontinues; en tous cas, ces zones sont nettement moins développées que dans le cas de surfaces usinées grossièrement!

En conclusion, on peut dire que l'examen micrographique permet de déceler les structures d'usinage ainsi que leurs conséquences proches et lointaines, soit sitôt après la fabrication, soit après fonctionnement.

7. LA CORROSION DES ALLIAGES SUIVANT L'ETAT DE SURFACE

Ayant ainsi décrit les modifications apportées par l'écrouissage à la structure micrographique des zones superficielles des alliages résistant à chaud, il était naturel de chercher à savoir si ces structures superficielles correspondaient à une sensibilité particulière des métaux à la corrosion fissurante²⁰.

C'est ainsi qu'à une épreuve de corrosion sèche à 800°C , pendant 100 heures, dans les gaz de combustion de kérosène à 0,5% de soufre ont été soumis des échantillons dont les états de surface étaient respectivement: (a) non écroui; (b) écroui; (c) régénéré. L'état de surface non écroui est obtenu à partir d'échantillons rectifiés, en éliminant les zones superficielles par un long polissage électrolytique; l'état écroui est celui que laisse le travail au tour ou à la fraiseuse, ou encore celui que l'on a sur des secteurs d'ailettes usinées; l'état régénéré est obtenu par un traitement de 'skin-annealing' ne provoquant aucune perturbation d'ordre chimique des zones superficielles.

Dans ces expériences, comme dans les expériences déjà décrites plus haut sur la corrosion fissurante, on ne fait aucune différence sensible entre les alliages les plus divers du même type (Nimonic d'origine anglaise; alliages PER-2, ATG-S de production française, Waspalloys américains):

- (a) Sur des zones superficielles non écrouies (cas a) la corrosion fissurante présente un caractère uniquement intergranulaire.

Par ailleurs, par l'action de l'attaque anodique en bain d'hyposulfite de sodium, on met en évidence les appauvrissements en chrome, titane et aluminium de zones superficielles et le long des bords des fissures. On observe, en particulier, que, au delà des fissures de corrosion proprement dites, ces modifications de composition semblent préparer la voie à une fissuration ultérieure plus profonde.

- (b) Dans le cas des zones superficielles initialement écrouies et régénérées par le traitement de recuit de peau (cas b), on observe une corrosion analogue à celle que l'on a vu sur des zones superficielles non écrouies.

- (c) Sur les zones écrouies, l'effet de la corrosion se manifeste d'une manière assez spectaculaire. On peut désigner, par le terme 'réseau de corrosion', le réseau des fissures provoquées par l'oxydation. Tandis que sur un métal non écroui ce réseau suit les joints de grains, sur le métal préalablement écroui on observe que ce réseau est très serré et cela d'autant plus que l'écrouissage a été plus poussé. On retrouve la corrosion intergranulaire qui peut s'enfoncer assez profondément dans la masse; évidemment, la rupture des grains initiaux en grains plus petits est nettement mise en évidence. Il est cependant difficile d'admettre qu'il n'y ait que des grains qui constituent ce réseau de corrosion très particulier que l'on observe - on peut penser à la présence d'alignements de précipités préexistant dans le sein de grains - rien cependant ne permet d'affirmer l'existence de tels alignements - on peut penser qu'ils se forment le long des lignes de perturbation du réseau; on peut penser aussi à l'existence de trous, de lacunes submicroscopiques, analogues à ceux qui se forment au cours d'un phénomène de diffusion (effet Kirkendall), ces trous seraient alors dus à la diffusion des éléments oxydables et seraient agrandis comme conséquence de l'oxydation. Il ne s'agit là que de suppositions pour chercher à rendre compte de l'aspect très particulier du réseau de corrosion observé dans une zone écrouie.

On voit donc que l'étude de la corrosion agissant sur des surfaces diversement traitées permet de se rendre compte que la fissuration du métal à la surface est extrêmement différente suivant les traitements qui ont affecté les zones superficielles. En particulier, on peut se rendre compte des dangers d'un écrouissage local accentué. On peut également voir l'effet persistant que peut avoir en profondeur une rayure d'usinage, par exemple - même si celle-ci est éliminée par polissage. L'alliage est marqué en profondeur; dans l'opération de recuit, il évolue différemment; cette évolution en particulier est accélérée dans les zones marquées par l'écrouissage; c'est ce que met en évidence l'aspect de la corrosion (figs.13,14).

Par ailleurs, on peut affirmer que le traitement de recuit de surface n'a d'effet sur la cristallisation que si l'on part d'un état de surface suffisamment écroui.

Il faut cependant faire remarquer - d'après ce qui fut observé relativement à la corrosion des surfaces régénérées - que pour éviter une corrosion profonde le long des joints de grains régénérés, il convient de faire subir à la surface un nouvel écrouissage régulier, homogène et contrôlé.

Une autre solution est de protéger la surface par une légère surcharge en chrome.

8. LA PROTECTION DES ALLIAGES Ni-Cr

L'étude de la corrosion sèche fissurante a montré que cette corrosion était corrélative d'un appauvrissement local en chrome, provoqué par la formation de carbures ou de l'accumulation de composés sans chrome Ni₃(Ti-Al). Il devenait alors tout naturel de chercher à adapter aux alliages Ni-Cr 80/20 résistant à chaud, les procédés de cémentation gazeuse par le chrome mis au point à l'O.N.E.R.A. Ces procédés avaient fait leurs preuves dans leurs applications aux aciers.

On ne pouvait pas appliquer directement aux alliages Ni-Cr les méthodes de la chromisation des aciers, à cause de la formation en surface de phases nouvelles riches en chrome; ces phases constituent une sorte de peau plus ou moins épaisse et mal adhérente au métal de base. On peut, par un traitement convenable, provoquer la 'rediffusion' du chrome constituant ces phases et ainsi les faire disparaître. Cette opération de rediffusion est parfaitement possible, quand on a affaire à un alliage peu riche en éléments d'addition - le Nimonic 75 par exemple - mais il ne donne pas de bons résultats avec des alliages plus chargés.

Deux méthodes sont alors utilisées: la première consiste à faire le traitement de 'skin annealing' dans l'hydrogène - mais en évitant toute trace de réaction chimique d'oxydation; on évite ainsi tout départ de chrome au cours de l'opération. La seconde méthode ne diffère de la première que par le fait que les zones superficielles sont très légèrement enrichies en chrome, par suite d'une diffusion de ce métal pendant l'opération de 'skin-annealing' (Refs. 29 and 30).

Sur des échantillons ainsi traités, ont été effectués des examens micrographiques, des essais mécaniques et les échantillons ont été soumis aux épreuves de corrosion. Tous les résultats confirment pleinement le rôle protecteur du traitement effectué vis-à-vis de la corrosion (fig. 15).

9. CONCLUSION

Les études de l'O.N.E.R.A. sur les alliages Ni-Cr 80/20 modifiés, résistant à chaud, ont conduit à un certain nombre d'observations relatives à la sensibilité de ces alliages à la corrosion fissurante, due à la corrosion sèche dans l'air et dans l'atmosphère des gaz de combustion.

On a pu, en particulier, établir que cette sensibilité était en relation étroite avec les traitements mécaniques et thermiques auxquels ont été soumises les zones superficielles.

Du fait de la dispersion des résultats relatifs à un même type d'essai, il reste difficile de conclure d'une manière nette relativement à l'influence de la corrosion par les gaz sur les propriétés de fluage et de fatigue à haute température.

Dans tout le cours de l'étude, les dispersions observées (lesquelles empêchent toute conclusion nette) apparaissent comme étant dues à des inhomogénéités dans les métaux éprouvés.

On a montré comment l'usinage pouvait être une cause d'inhomogénéité affectant les couches superficielles d'une pièce ou d'une éprouvette.

En même temps, on a montré le rôle du traitement de recuit de surface, ou 'skin-annealing'. On a pu préciser les conditions pour que ce traitement soit efficace.

BIBLIOGRAPHIE

1. Buckle, Ch.
Poulignier, J. *Utilisation de pellicules colorées pour la détection de l'évolution de la structure micrographique des alliages réfractaires Ni-Cr du type 80/20. C.R.Ac. des Sciences, 1951, 233, pp. 869/871.*
2. Buckle, Ch.
et alii *Détermination métallographique des températures subies en service par des pièces de machines thermiques. C.R.Ac. des Sciences, 1952, 234, p. 718. Communication aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie 1952. Revue de Métallurgie, 1953, 50, No.2, p. 105.*
3. Baillie, Y.
Poulignier, J. *Sur l'évolution d'une précipitation submicroscopique dans les alliages du type nickel-chrome 80/20, aptes au durcissement structural tenaces à chaud. C.R.Ac. des Sciences, t.237, 15-7.53. pp. 181-183.*
4. Baillie, Y.
Poulignier, J. *Etude de la précipitation submicroscopique dans les alliages réfractaires nickel-chrome tenaces à chaud du type 80/20. Revue de Métallurgie, 51, No.3, 1954.*
5. Baillie, Y.
Gilles, P. *Attaque anodique convenant spécialement à la micrographie électronique des alliages du type Ni-Cr 80/20 aptes au durcissement structural tenaces à chaud. C.R.Ac. des Sciences, t.240, 28-8-1955, pp. 1430-1432.*
6. Baillie, Y.
Gilles, P. *Etude par microscope optique et électronique de la précipitation dans les alliages Ni-Cr-Ti-Al au moyen d'un réactif électrochimique nouveau. Communication aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, 24-29 octobre 1955. Mémoire à paraître dans la Revue de Métallurgie.*
7. Castaing, R.
Laborie, P. *Examen direct des métaux par transmission au microscope électronique. C.R. Ac. des Sciences, 1953, 237, p.1330. Aspects particuliers de l'étude des métaux en coupes minces. C.R. Ac. des Sciences, 1954, 238, p.1885.*

8. Castaing, R. *Le microanalyseur à sonde électronique - Etat actuel. Précision des mesures. Congrès de Microscopie Electronique. Institute of Physics, Londres, 1964.*
9. Manenc, J. *Evolution de la texture d'un alliage type nickel-chrome 80/20 apte au durcissement structural, étudiée aux Rayons X. C.R. Ac. des Sciences, t. 238, No. 18, 3-5-54, p. 1817.*
10. Manenc, J. *Sur l'évolution de la structure d'un alliage type Ni-Cr 80/20 modifié, tenace à chaud. C.R. Ac. des Sciences, 20-6-55, pp. 2413-2415.*
11. Galmiche, Ph.
Jacquet, P.A. *La corrosion des alliages pour turbines à gaz. Recherche Aéronautique, avril 1948, No. 4, pp. 19-26.*
12. Galmiche, Ph. *Essais de résistance à la corrosion par les gaz de combustion des alliages réfractaires. Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, le 21 octobre 1948. Revue de Métallurgie, 1949, 46, p. 843.*
13. Galmiche, Ph. *Le problème de l'écaillage et de la corrosion fissurante des alliages réfractaires pour turbines à gaz. Recherche Aéronautique, juin 1953, No. 33.*
14. Jacquet, P.A. *Contrôle micrographique d'un alliage réfractaire pour aube de turbo réacteur. Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, le 5 octobre 1949. Revue de Métallurgie, 1950, 47, p. 568.*
15. Poulignier, J.
Jacquet, P.A. *Evolution à haute température de la structure micrographique des alliages réfractaires Ni-Cr du type 80/20. Communication aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, 1951. Revue de Métallurgie, 1952, 49, No. 8, p. 541.*
16. Malamand, F. *Analyse spectrographique des couches métalliques superficielles obtenues par diffusion thermique du chrome dans le fer et l'acier. C.R. Ac. des Sciences, t. 232, 15-1-51, pp. 236-238.*
17. Malamand, F. *Analyse spectrographique des couches superficielles de protection d'alliages métalliques, application aux couches chromisées. La Recherche Aéronautique, 1951, No. 22, p. 27.*
18. Malamand, F.
Vidal, G. *Influence de l'oxydation à chaud sur la composition chimique superficielle d'un alliage au Ni-Cr-Ti-Al. C.R. Ac. des Sciences, t. 240, 10-1-55, pp. 186-188.*

19. Duriez, V.
Barboni, J. *Méthode d'analyse chimique des alliages réfractaires.*
Note Technique O.N.E.R.A. No.24, 1955.
20. Malanand, F. *Analyse spectrographique des alliages à base de nickel
du type 80/20.* Publication O.N.E.R.A. No.73, 1954.
21. Malanand, F. *La méthode de transfert sur contre-électrode et son
application au dosage spectrographique des hautes
teneurs.* La Recherche Aéronautique, No.32, mars-avril
1953, p. 51.
22. Poulignier, J.
Ramin, J. *Essais de fluage en atmosphère contrôlée.* La Recherche
Aéronautique, novembre-décembre, 1954, No.42, p.45.
23. Poulignier, J. *Mesures des propriétés mécaniques à hautes températures.
(Applications aux cas de quelques matériaux réfractaires).*
Communications aux Colloques Internationaux du C.N.R.S.
(11-12-13 mai 54).
24. Vidal, G. *Essais de fatigue à chaud, en atmosphère contrôlée.* La
Recherche Aéronautique, juillet-août 1955, No.46, p.25.
25. Buckle, Ch.
Poulignier, J. *Etude métallographique de l'écrouissage dans les alliages
du type Ni-Cr 80/20 tenaces à chaud.* Revue de Métal-
lurgie 1956, 53, p. 179.
26. Castaing, R.
Guinier, A. *Sur les images au microscope électronique des alliages
aluminium-cuivre durcis.* C.R. Ac. des Sciences, 1949,
228, pp. 2033-2035.
27. Lenoir, G. *Influence de sollicitations en flexion alternée sur la
structure de l'alliage Al-Cu à 4%.* La Recherche Aéro-
nautique, No.36, novembre-décembre 1953, pp. 35-43.
28. Buckle, Ch.
et alii *Relations entre la microstructure des alliages Ni-Cr
80/20 tenaces à chaud et leur sensibilité à la
corrosion fissurante.* Revue de Métallurgie, 1956, 53,
p. 843.
29. Galmiche, Ph. *Chromisation Intégrée* Brevets Français P.V. No.106C225
du 11.7.52. P.V. No.691 668 du 13.5.55.
*Perfectionnements apportés aux procédés pour l'élabora-
tion de pièces métalliques les alliages réfractaires,
notamment en alliages à base de nickel.* Brevets
Français P.V. No.691668 du 13.5.55.
30. Galmiche, Ph. *Le procédé O.N.E.R.A. de recuit de surface (skin
annealing) en milieu gazeux - application au recuit brill
des aciers et alliages réfractaires.* La Recherche
Aéronautique, 1957, 59, p. 27.

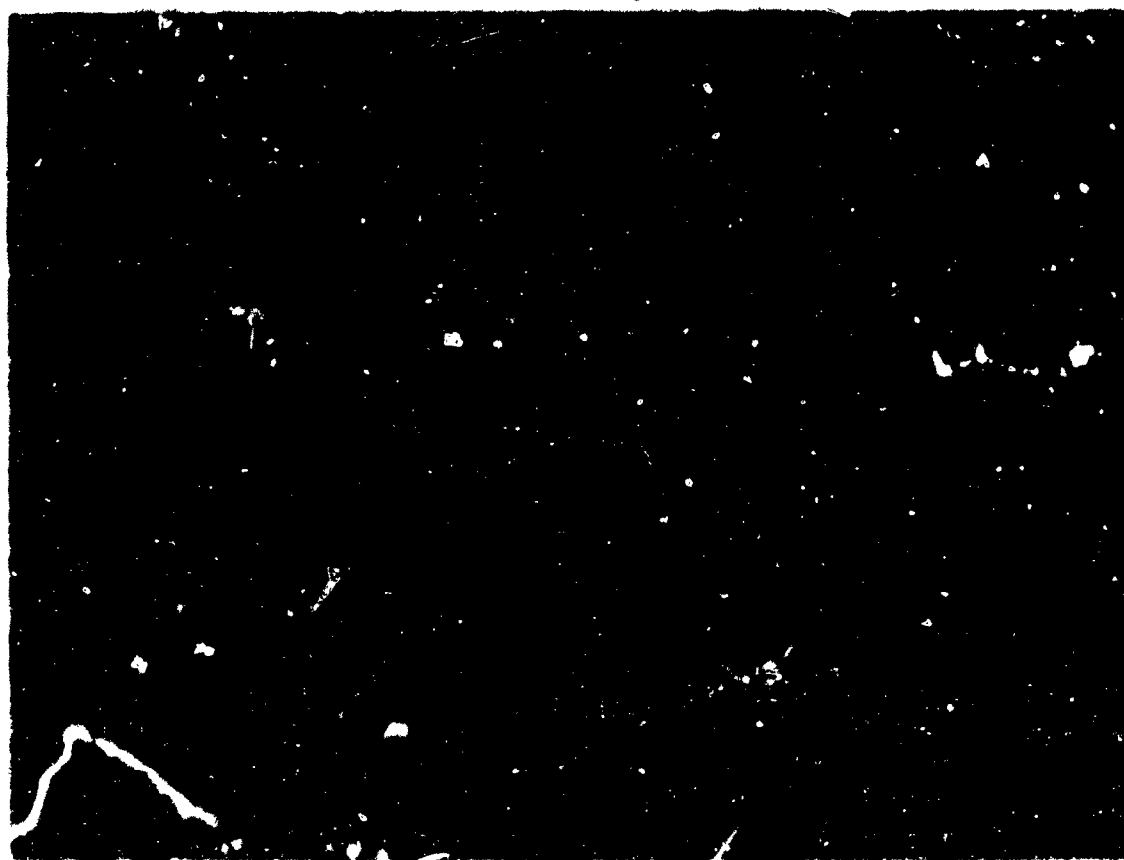


Fig.1 Les précipités Ni_3 (Ti-Al) vus au microscope électronique ($\times 20.000$)
Empreinte indirecte à l'aluminium (Attaque anodique HF -
Propanol-glycerol)

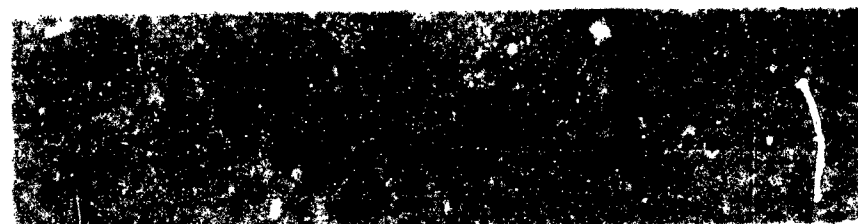


Fig.2 Les troubles à homogénéité précédant la précipitation, trahis par les raies
'Satellites'

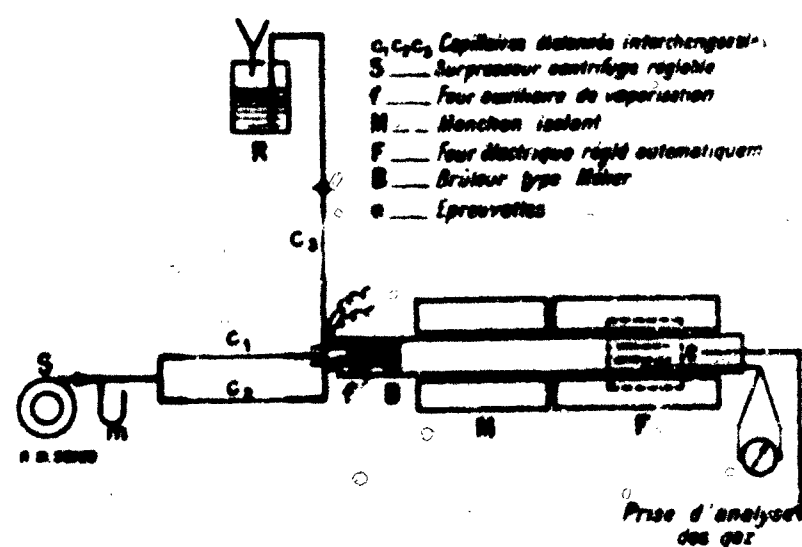


Fig.3 Schéma de l'appareillage de laboratoire permettant l'étude de la corrosion



Fig.4 Corrosion fissurante -
appauvrissement en chrome
des zones superficielles (x 650)
(Zones apparaissent en blanc) -
AH anodique Fe No^3



Fig.5 Une fissure de corrosion (x 650)
On note l'appauvrissement en
chrome sur les bords de la fissure -
AH anodique Fe No^3



Fig.6 Corrosion fissurante sans attaque (x 600)

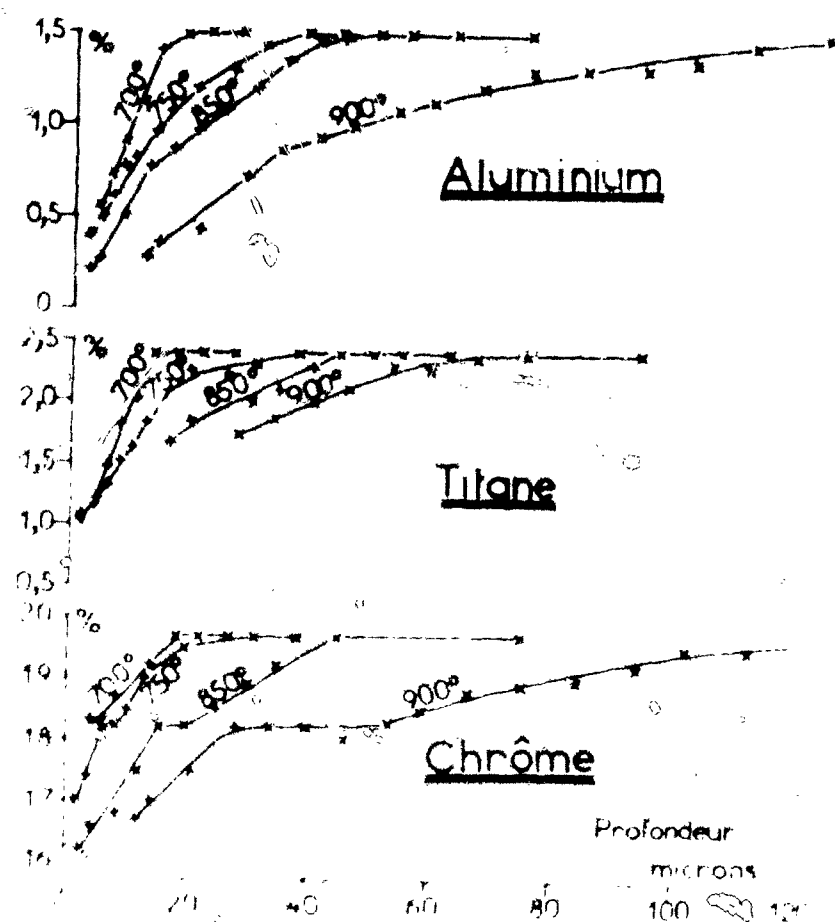


Fig.7 Dosage quantitatif des éléments au voisinage de la surface
(En abscisses: profondeur en microns; en ordonnées: teneur de l'échantillon en élément considéré)

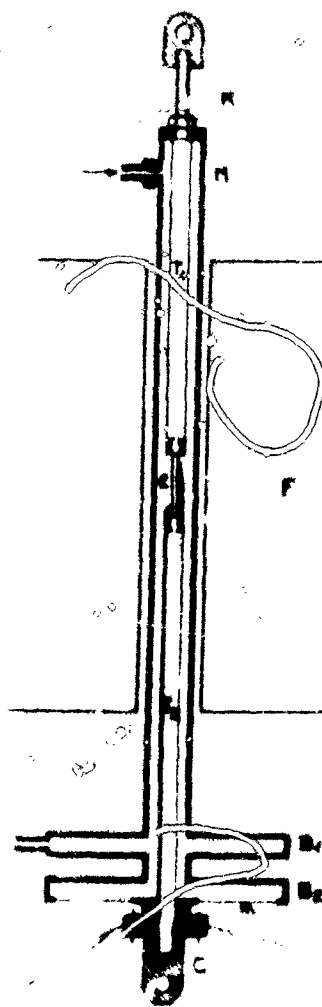


Fig.8 Schéma du montage de l'éprouvette dans le four d'une machine de fluage



Fig. 9 Appareillage d'étude du fluage dans une atmosphère corrosive.

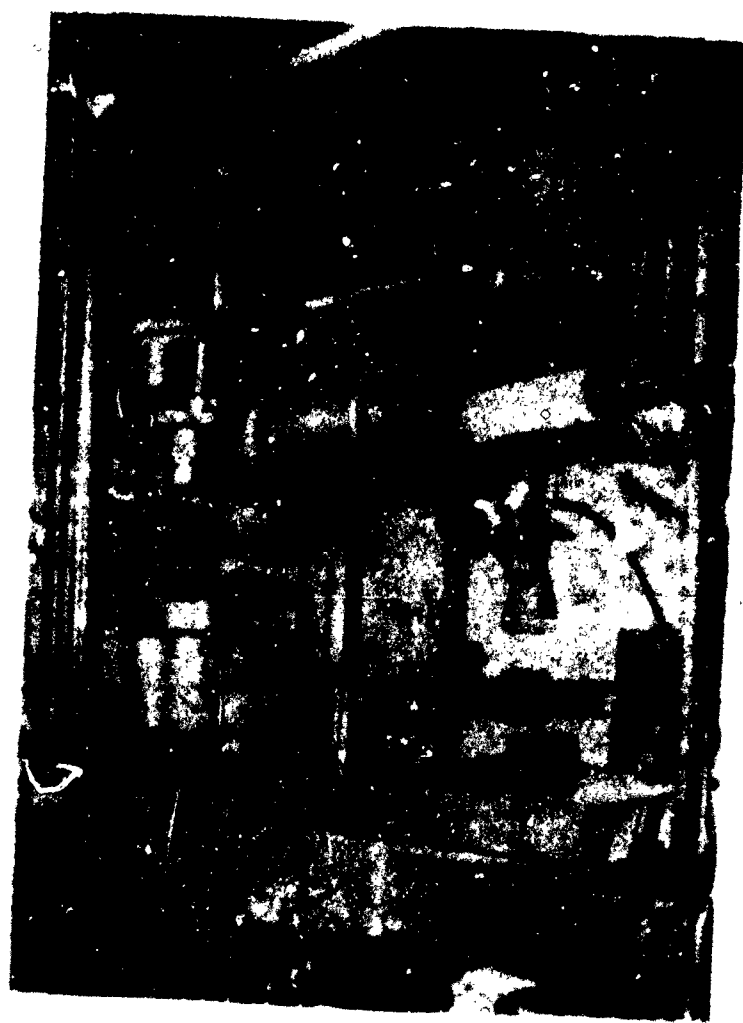


Fig. 10 Appareillage d'étude de la fatigue en atmosphère corrosive

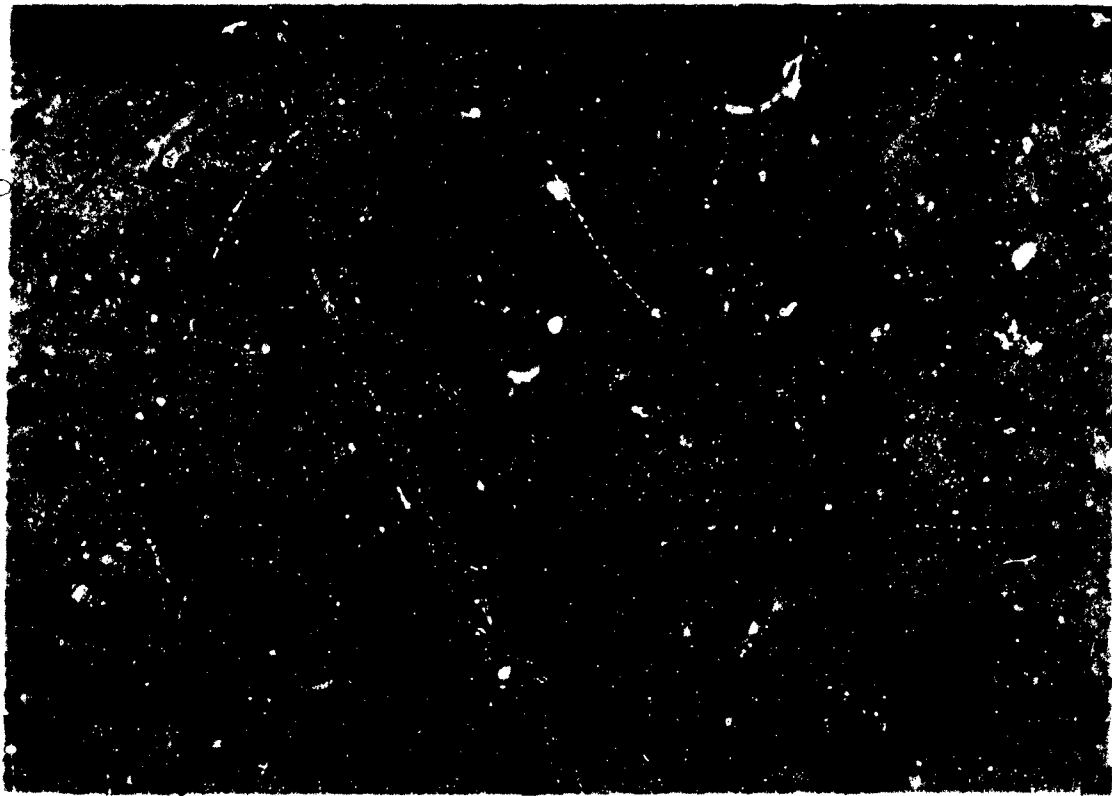


Fig. 11 Perturbation de structure dues à l'usinage (x 150)
Métal vieilli 16 h. à 700° après usinage AH anodique H_2F_2

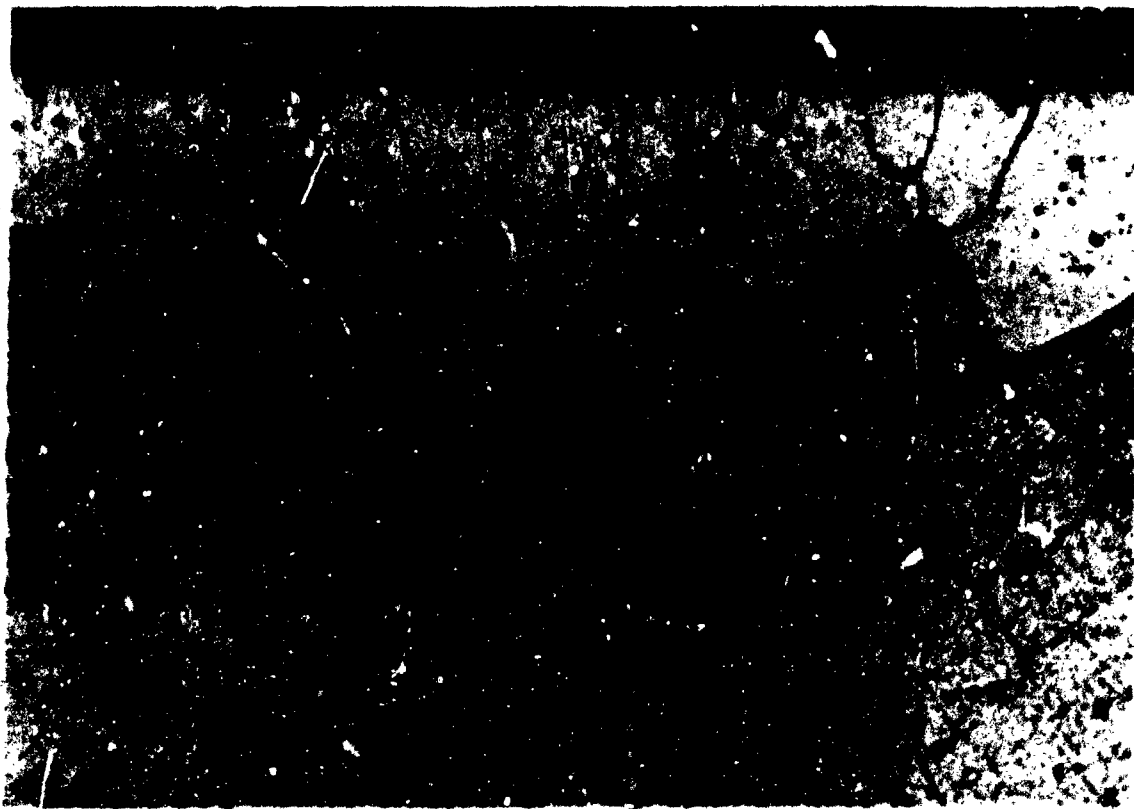
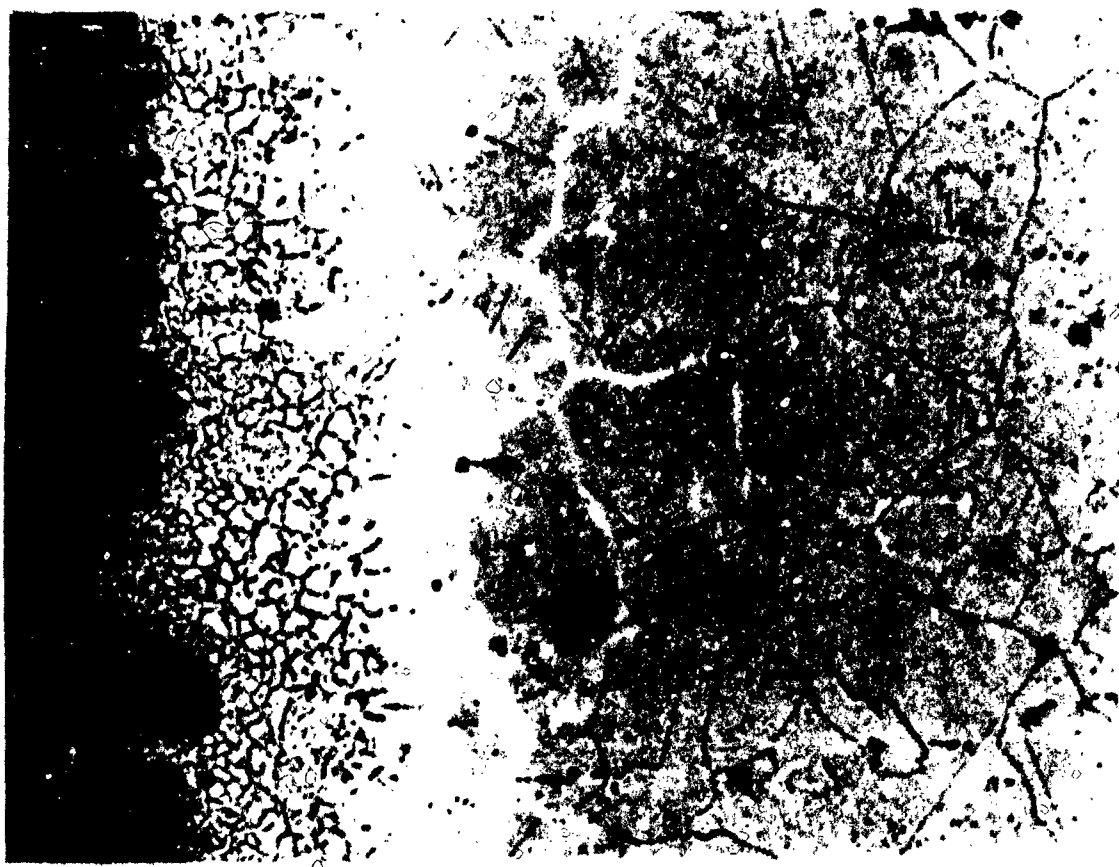


Fig. 12 Influence du recuit de surface sur la structure superficielle (x 150)
Métal vieilli 16h. à 700° après 'skin annealing' - AH anodique H_2F_2



Coupe oblique



Coupe droite

Fig. 13 Réseau de corrosion caractéristique d'une zone érouie
(Micrographies après attaque anodique)



Fig. 14(a) Echantillon non écroui superficiellement après corrosion:
Appauvrissement en chrome (zone blanche)
Corrosion aux joints des grains

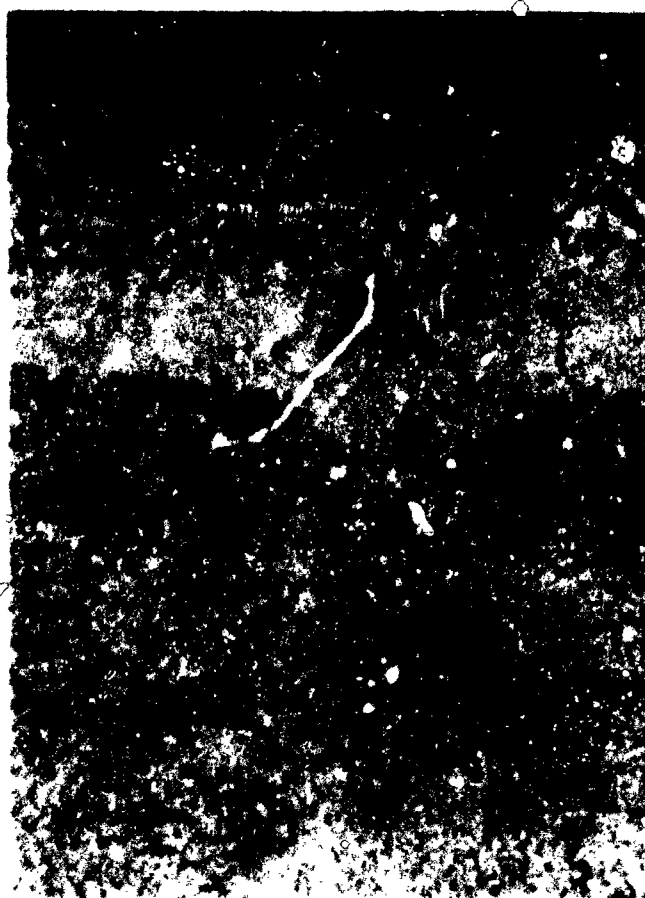


Fig. 14(b) Echantillon légèrement écroui superficiellement après corrosion

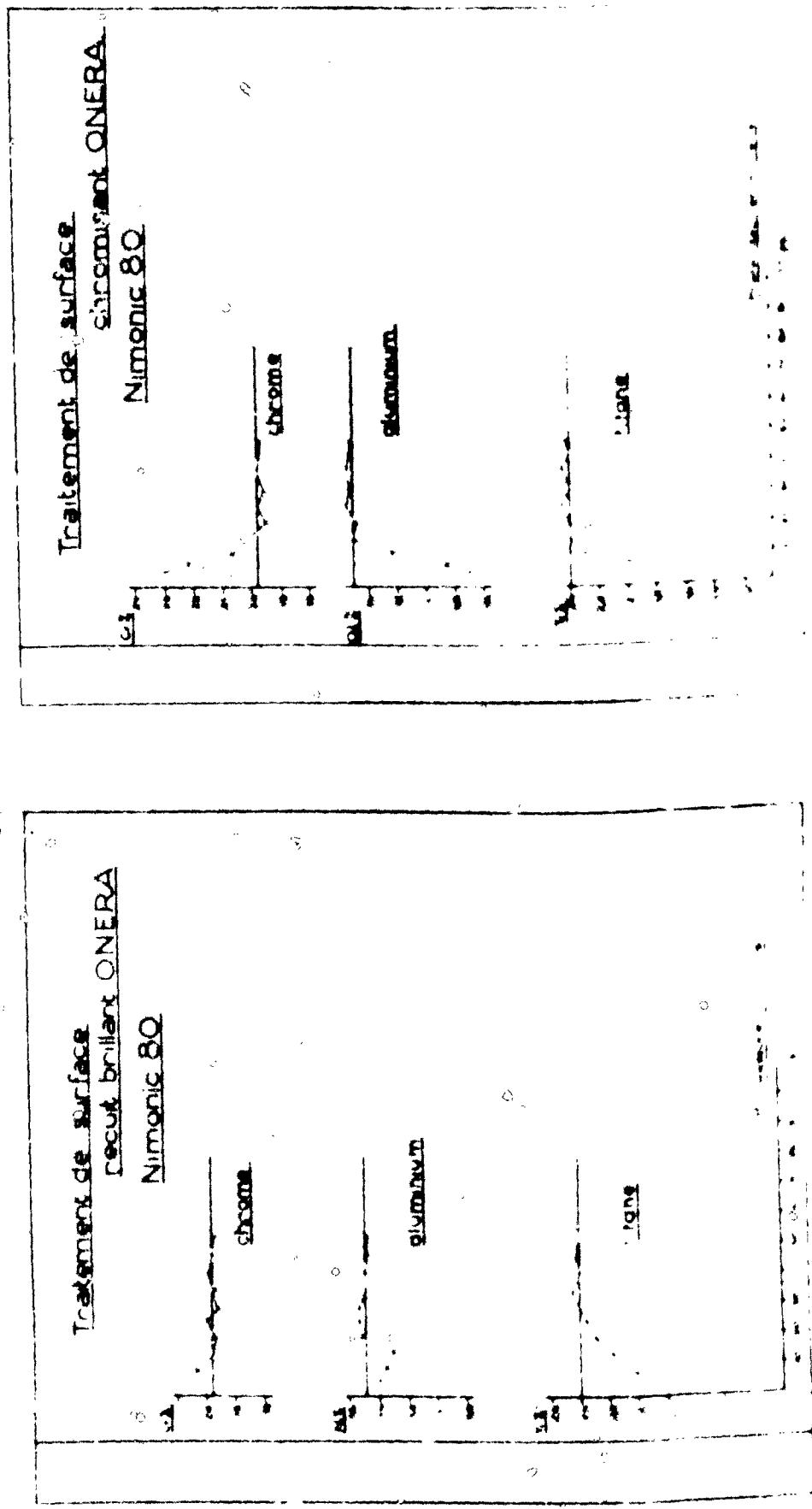


Fig. 15 Analyses superficielles d'échantillons traités par recuit brillant et chromisation et ayant été corrodés ensuite.